

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001 年 11 月 1 日 (01.11.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/81817 A1

(51) 国際特許分類⁷: F16L 59/04, B65D 81/18, F25D 23/06, 23/00, C03C 13/00, D04H 1/42

(21) 国際出願番号: PCT/JP01/03469

(22) 国際出願日: 2001 年 4 月 23 日 (23.04.2001)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2000-120794 2000 年 4 月 21 日 (21.04.2000) JP
特願2000-154216 2000 年 5 月 25 日 (25.05.2000) JP
特願2000-269854 2000 年 9 月 6 日 (06.09.2000) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 松下冷機株式会社 (MATSUSHITA REFRIGERATION COMPANY) [JP/JP]; 〒577-0066 大阪府東大阪市高井田本通4丁目2番5号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 谷本康明 (TANI-MOTO, Yasuaki) [JP/JP]; 〒663-8112 兵庫県西宮市甲

子園口北町6-17 Hyogo (JP). 天良智尚 (TENRA, Tomohisa) [JP/JP]; 〒581-0026 大阪府八尾市曙町3-13-2-203 Osaka (JP). 中西正幸 (NAKANISHI, Masayuki) [JP/JP]; 〒577-8501 大阪府東大阪市高井田中3-7-13 Osaka (JP). 湯浅明子 (YUASA, Akiko) [JP/JP]; 〒610-0352 京都府京田辺市花住坂1-19-8 Kyoto (JP).

(74) 代理人: 岩橋文雄, 外 (IWAHASHI, Fumio et al.); 〒571-8501 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内 Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, KR, US.

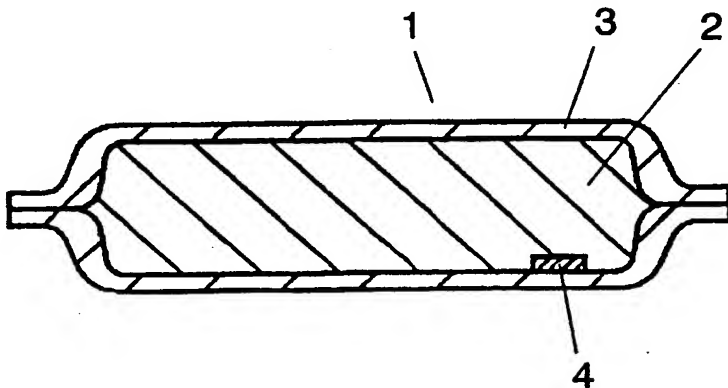
(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: VACUUM INSULATING MATERIAL AND DEVICE USING THE SAME

(54) 発明の名称: 真空断熱材とこれを用いた機器



(57) Abstract: A vacuum insulating material which comprises a core material prepared by laminating a plurality of sheets comprising inorganic fibers which has a specific composition having SiO₂ as a main component, Al₂O₃, CaO and MgO, and has a diameter of 10 μm or less, a covering material having gas-barrier properties and an adsorbent; said vacuum insulating material, characterized in that it has at least one flute formed therein; said vacuum insulating material, characterized in that the core material comprises the inorganic fibers having a peak value of its fiber diameter distribution of 0.1 to 1 μm and contains no material for binding fiber

materials; and an electronic device using the above vacuum insulating material. The above vacuum insulating material can be used for producing an electric or electronic device which exhibits excellent energy-saving properties and does not give a user an unpleasant feeling.

[続葉有]

WO 01/81817 A1



(57) 要約:

本発明の真空断熱材は、 SiO_2 を主成分としかつ、 Al_2O_3 、 CaO 、 MgO を含有した特定の組成を有し、直径 $10\mu\text{m}$ 以下の無機繊維からなるシートを複数枚積層した芯材と、ガスバリア性を有する外被材と、吸着剤とから構成されたものである。また、本発明の真空断熱材は、上記真空断熱材を成型して、前記真空断熱材に少なくとも一本以上の溝を形成してなることを特徴とする。また、本発明の真空断熱材は、特に繊維径分布のピーク値が、 $1\mu\text{m}$ 以下、 $0.1\mu\text{m}$ 以上である無機繊維芯材を使用し、かつ繊維材料を結着するための結合材を含まないことを特徴とする。本発明の電子機器は、上記本発明の真空断熱材を使用したものである。本発明の真空断熱材を使用することにより、省エネルギー性に優れ、かつ、利用者に不快感を与えることのない電子、電気機器を提供することができる。

明 細 書

真空断熱材とこれを用いた機器

技術分野

本発明は、家電製品の断熱材として使用可能な真空断熱材、及びその真空断熱材を適用した冷蔵庫、保温保冷容器、給湯器、自動販売機、ノート型コンピュータ、等の機器に関するものである。

背景技術

近年、地球環境保護に対する積極的な取り組みが重要となってきた。家電製品への緊急の要求として省エネルギー化があり、冷蔵庫、保温保冷容器等の断熱性能の向上が重要課題となっている。また、様々な家電製品、電子機器においても省エネルギー化のため断熱材の高性能化が必要不可欠となってきた。

また、近年登場してきた課題として、ノート型コンピュータにおいて、装置内部で発生した熱が装置ケースの表面に伝達され、装置ケース表面の温度が上昇したとき、装置利用者の身体と前記装置ケース表面とが長時間接触する部分の熱が、装置利用者に不快感を与えることが問題となっており、ここでも優れた断熱性を有する断熱材が求められている。

この様な課題を解決する一手段として真空断熱材がある。例えば、無機粉末を用いた真空断熱材が特開昭57-173689号公報や特開昭61-144492号公報で述べられている。その内容は、フィルム状プラスチック容器に単粒子径が1 μm 以下の無機粉末を充填し内部を減圧後密閉することにより、真空断熱材を得るというものである。

しかし、前記従来技術では微粉末を使用しているため、粉塵による作業環境の悪化や、製造工程が複雑化するなどの問題がある。

また、真空断熱材の継ぎ目部分からの熱漏洩を抑制するため、真空断熱材に可

とう性を付与する方法が、特開2000-97390号公報で開示されている。

しかしながら、従来技術の方法で、真空断熱材に可とう性を付与するには、圧縮成型した芯材がその形状を保持することが必要であり、芯材が自己形状保持性能を持たない場合には、従来技術は適用することができなかった。特に、無機繊維からなるシート状成形体を芯材とする場合は、圧縮成型により無機繊維が圧断され、芯材そのものが崩壊することから、従来技術により可とう性を付与することはできなかった。

これらの問題を解決しようとする取り組みもなされており、特に繊維系材料を用いた真空断熱材が提案されている。

10 例えば、特公昭30-3139公報によれば、 $250\mu\text{m}$ 以下の繊維径からなるガラス繊維を芯材とし、内部を 0.75Pa 以下の真空度に保持した真空断熱材が提案されている。また、特開昭60-208226号公報には、無機の細径繊維を伝熱方向に対し直角方向でランダムに積層し、縫込み繊維を途中まで縫込んだ繊維を真空断熱材の芯材とすることが記載されている。

15 また、繊維をバンイダーで固める公知事例としては特開平9-138058号特許公報に記載されている。その内容はグラスウール等の繊維質材を有機系バンイダーを用いて成形し、これを真空断熱材の芯材として適用するというものである。

しかしながら、これら従来技術では以下のような問題があり、実用化が困難であった。例えば、特公昭30-3139号特許公報の技術内容では、断熱材がガラス繊維単体で構成されているため一定の形状に成形することが難しく、板状の真空断熱材を作製するような場合、繊維自体に形状保持性がないため真空断熱材の芯材として使用する上で工数がかかってしまう問題がある。

25 また、特開昭60-208226号特許公報の技術内容では、繊維が縫込まれているため、繊維自体に形状保持性が付与されるものの、固体による熱伝導を低

減させながら繊維を縫い込むためには汎用的な方法では対応できず、生産コストが高くなってしまいう問題がある。

また、特開平 9-138058 号特許公報の技術内容によれば、繊維材料に形状保持性を付与する方法として有機系バインダーで固めることが提案されているが、バインダーの種類の記載はあるものの、添加量や使用する繊維の材料構成などに対する記載がない。このため、真空断熱材として適用できる断熱性能を維持しながら、バインダーで固めることが困難であるといった問題を抱えている。

高性能な真空断熱材としては、例えば、特開平 7-167376 号公報や特開平 7-139691 号公報が提案されている。特開平 7-167376 号公報は、平均繊維径 $2\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $1\mu\text{m}$ 以下の無機質繊維に酸性水溶液処理、および、圧縮脱水処理を施し、無機質繊維の溶出成分を無機質繊維の交点に集め、結合材として作用させ、結着させたものを芯材として用い、真空断熱材を得るものである。特開平 7-139691 号公報は、平均繊維径 $2\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $1\mu\text{m}$ 以下の無機質繊維を酸性抄造して得られたペーパーを酸性雰囲気下で複数枚積層した後、圧縮処理を施し、無機質繊維同士をそれら繊維より溶出した成分により各交点で結着した真空断熱材を得るものである。

さらに、特に繊維系材料を用いた可とう性を有する真空断熱材が提案されている。例えば、特表平 5-502431 号公報では、繊維径が $1\mu\text{m}$ 以上、 $25\mu\text{m}$ 以下の無機繊維材料を芯材として含む真空断熱材であって、結合材を含まないことを特徴としている。効果としては、結合材を含まないため、可とう性に優れていることに加え、外被材中の真空状態で結合材から発生する気体がないため、経時的な断熱性能の劣化がなく、信頼性に優れていることが開示されている。

しかしながら、これら従来技術では以下のような問題があった。例えば、特開平 7-167376 号公報や特開平 7-139691 号公報の技術内容では、無機質繊維の溶出成分を無機質繊維の交点に集め、結合材として作用させて結着し

、さらに圧縮処理が施されたものを芯材として用いているため、可とう性がなく、真空断熱材の折り曲げ、湾曲処理、円筒化などの変形化に対応できない。

- また、特表平5-502431号公報の技術内容では、真空断熱材の変形に対応でき、信頼性にも優れるが、繊維径が $1\mu\text{m}$ よりも大きいため、断熱性能とは
- 5 従来の汎用硬質ウレタンフォームの3倍程度で不十分である。

以上のように、これら従来技術において抱える共通的な課題は、コストと性能、特に断熱性能と可とう性の両立を具現化することが困難であり、結果として実用化できないことにある。

- 本発明は、真空断熱材に使用される繊維材料の物性、性状を限定するとともに、
- 10 バインダーの種類および添加量の有無についても限定することにより、低コスト化を実現し、実用化が可能な真空断熱材およびそれを用いた電子機器を提供するものである。

発明の開示

- 15 本発明の真空断熱材は、 SiO_2 を主成分としかつ、 Al_2O_3 、 CaO 、 MgO を含有した特定の組成を有し、直径 $10\mu\text{m}$ 以下の無機繊維からなるシートを複数枚積層した芯材と、ガスバリア性を有する外被材と、吸着剤とから構成されたものである。真空断熱材は、複数枚積層したシートの最上部および最下部を除くシートに凹部を形成し、凹部に吸着剤を配置したことを特徴としたものである。
- 20 また、本発明の真空断熱材は、上記真空断熱材を成型して、前記真空断熱材に少なくとも一本以上の溝を形成してなることを特徴とするものである。

また、本発明の真空断熱材は、特に繊維径分布のピーク値が、 $1\mu\text{m}$ 以下、 $0.1\mu\text{m}$ 以上である無機繊維芯材を使用し、かつ繊維材料を結着するための結合材を含まないことを特徴とするものである。

- 25 また、本発明の機器は、上記本発明の真空断熱材を使用したものである。

図面の簡単な説明

図 1 は本発明の一実施形態による真空断熱材断面の模式図、図 2 は本発明の一実施形態における真空断熱材の断面模式図、図 3 は本発明の一実施形態における真空断熱材の平面図、図 4 は本発明の一実施形態における真空断熱材の断面模式図、図 5 は本発明の一実施形態における真空断熱材の断面模式図、図 6 は本発明の一実施形態における真空断熱材の断面模式図、図 7 は本発明の一実施例である真空断熱材の断面図、図 8 は本発明の一実施例である真空断熱材の断面図、図 9 は本発明の一実施形態による冷蔵庫の斜視投影図、図 10 は本発明の一実施例である冷凍冷蔵庫の断面図、図 11 は本発明の一実施形態による保温保冷箱の断面図、図 12 は本発明の一実施形態による給湯器の断面図、図 13 は本発明の一実施例であるノート型コンピュータの断面図、図 14 は本発明の一実施例であるオープンレンジの断面図である。

15 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の実施の形態について、図面を参照しながら説明する。

(実施の形態 1)

図 1 は本発明の一実施形態における真空断熱材の断面図であり、真空断熱材 1 は、芯材 2 と外被材 3 と吸着剤 4 とから構成されている。

外被材 3 は 2 種類のラミネートフィルムから構成されている。

真空断熱材の一方の面を覆うラミネートフィルムは、ポリアミド ($16 \mu\text{m}$) / ポリエチレンテレフタレート ($12 \mu\text{m}$) / アルミ箔 ($6 \mu\text{m}$) / 高密度ポリエチレン ($50 \mu\text{m}$) からなる 4 層構造である。ポリアミドフィルムは表面保護層として最外層に設け、高密度ポリエチレン層は熱シール用である。

他方の面は、表面保護層にポリアミド（ $16\text{ }\mu\text{m}$ ）／ポリエチレンテレフタレート（ $12\text{ }\mu\text{m}$ ）／エチレンービニルアルコール共重合体樹脂組成物（ $15\text{ }\mu\text{m}$ ）の内側にアルミニウム蒸着を施したフィルム／高密度ポリエチレン（ $50\text{ }\mu\text{m}$ ）の4層からなるラミネートフィルムからなっている。高密度ポリエチレン層は熱シール用である。

上記構成の真空断熱材1では、外被材3の一方の面がアルミ箔からなるラミネートフィルム、他方の面がアルミニウム蒸着からなるラミネートフィルムによって構成されているため、アルミ箔による熱リークを抑制することができるとともに、蒸着フィルムからのガス侵入量も抑制することができる。すなわち、熱リーク増大による断熱性能悪化とガス侵入による断熱性能の経時劣化の両方を抑制することができる。

しかしながら、外被材3はこのような構成に限定される必要性はない。外被材のコスト低減や高温領域での使用などを想定した場合、熱シール層としてポリエチレンに代えて結晶性ポリプロピレン（ $50\text{ }\mu\text{m}$ ）を使用したラミネートフィルムを用いても良い。

また、最外層のポリアミドを除いてポリエチレンテレフタレートの厚みを若干厚めにする事で、ポリアミドの削減による低コスト化が図れる。ポリアミドを除いたことによる耐曲げ性の悪化はポリエチレンテレフタレートの厚み増加によって対応することができる。

さらに、使用環境によっても外被材の構成は様々な材料選定が必要となる。冷蔵庫やクーラーボックスなどの比較的低温領域で使用する場合は、熱シール層の材料としては高密度ポリエチレンなどが適している。一方で、給湯器などの比較的高温領域で使用する場合は、熱シール層には結晶化ポリプロピレンやエチレンビニルアルコール共重合体樹脂、もしくはポリエチレンテレフタレート樹脂やポリエチレンナフタレート樹脂などが適している。

また、2種類のラミネートフィルムを使用せずに、一種類のラミネートフィルムで外被材を構成しても良い。この場合、外被材3のシール形態は三方シールに限定されるものではなく、ガゼット袋仕様やピロー製袋加工による袋などを用いることが可能である。これにより外被材3の外周周縁部に生じる突起部が減少し、

5 突起部を折り返す工程を削減することが可能となる。

吸着剤4は芯材2の最上部及び最下部を除く無機繊維シートに設けられた切欠き部に配置されている。このため、真空断熱材を作製した際に吸着剤4が凸部となって外被材3が破れてしまうといった問題が解決される。

吸着剤4の材料としては、サエスゲッター社製のCOMBO GETTERが
10 優れており、酸素、窒素をはじめ、水分や炭酸ガスの吸着除去が可能であり、真空断熱材1の真空度の劣化を長期間抑制することができる。

また、他の材料としては、活性炭、ゼオライト、ドーソナイト、ハイドロタルサイト、水酸化マグネシウムや水酸化カルシウム等の金属水酸化物、酸化カルシウム等の金属酸化物、塩化マグネシウム、塩化リチウムや塩化カルシウムなどの
15 水分吸着剤や三菱瓦斯化学社製のエージレスを使用しても良い。炭酸ガス吸着剤として水酸化カルシウムからなる材料を適用しても良い。これらと、前述のサエスゲッター社製のCOMBO GETTERとの併用化を行なうと更に吸着剤としての効果が高まり、長期間真空断熱性能を維持することができる。

芯材2は2枚以上のシート状の無機繊維が積層されている。したがって、シート表面とシート内部での気体の流体抵抗がことなるため渦流が生じ、これが真空
20 排気の際して一種のポンプ作用となり、著しく真空断熱材の生産性が向上する。

積層するシートの枚数は特に限定されないが、吸着剤4によって凸部を形成させないことを考慮すると3枚以上が好ましく、さらに積層シートの機械強度など生産性向上を勘案すれば4枚以上が好ましい。

25 芯材2の材料構成としては、 SiO_2 が50～65重量%含有されかつ Al_2

O_3 と CaO がそれぞれ 10～20 重量%、 MgO が 1～4 重量% 含有されている無機繊維を用いている。

SiO_2 を主成分としているのは、材料の熱伝導率が低くかつ低コストのためであり、真空断熱材に適用するために SiO_2 の組成範囲は無機繊維中 50～65 重量% が望ましく、更に望ましくは 55～60 重量% が好ましい。

また、 Al_2O_3 は芯材 2 の耐熱性を向上させるために含有させており、 Al_2O_3 自体の熱伝導率を勘案するとその含有量は少ない方が好ましい。耐熱性と断熱性能とのバランスを考慮すると無機繊維中の Al_2O_3 の添加量は 10～20 重量% が良い。添加量が 10 重量% よりも少ないと耐熱性が劣り、また、20 重量% よりも多い場合、真空断熱材の断熱性能が悪化してしまう。

CaO は真空断熱材中の水分を吸着する作用があり、無機繊維中 10～20 重量% の添加量にすれば優れた断熱性能が得られる。20 重量% よりも添加量を増大させてもその効果はあまり変わらず、また、10 重量% よりも添加量が少ない場合は、水分吸着による真空断熱材の性能向上効果が認められない

また、 MgO の添加は、繊維同士の凝集力を向上させるのに効果的であり、シートの形状保持特性向上に効果がある。特に、抄造法などによって繊維シートを作製する場合にその効果が大きい。 MgO は 1～4 重量% の添加量で凝集力の向上が認められ、4 重量% より添加量を増量してもその効果は同じであり、また、1 重量% よりも添加量を減少させると凝集力の低下がおこってしまう。したがって、 MgO は 1～4 重量% の添加量が好ましいと言える。

芯材 2 に用いる繊維の材料構成は前述の通りであるが、繊維径や嵩密度も真空断熱材 1 の断熱性能に影響を与えることから、最適物性を限定する必要がある。

芯材 1 の繊維径については 1～3 μm がこのましく、1 μm よりも繊維径が細くなると加工工数が著しく増加してしまうとともに、繊維自体を作製する装置も特殊装置となるため工業的に安価で作製することが困難となる。また、繊維自体

が極端にからみ合うため大きな凝集体が形成され、結果として大きな細孔が形成されることから気体熱伝導率が増加してしまい断熱性能が悪化してしまう。

ただし、後述の本発明の他の実施の形態で記載するように、本発明の他の条件で使用すれば、無機繊維の繊維径が $1\text{ }\mu\text{m}$ よりも細くても断熱材の断熱性能を高めることができる。

また、繊維径が $3\text{ }\mu\text{m}$ よりも大きくなると繊維の凝集によって形成される細孔が大きいため、気体熱伝導率の寄与度が大きくなることから断熱性能が悪化してしまう。これを抑制しようとする、通常工業的に効率良く生産できる 1.3 Pa 程度の真空度では対応できず 0.13 Pa 程度の真空度が必要となり、工業的に効率良く生産することが困難となってしまう。

したがって、工業的生産性を考慮すると真空断熱材に使用する無機繊維の繊維径は $3\text{ }\mu\text{m}$ 以下のものが適しており、本実施の形態の条件下では $2\sim 3\text{ }\mu\text{m}$ の繊維径が良い結果を示した。

一方、このような繊維径を有する材料であっても繊維自体の嵩密度が適切でない、いと真空断熱材の断熱性能に悪影響を及ぼしてしまう。繊維のかさ密度が 300 Kg/m^3 より高くなると繊維自体の固体熱伝導による影響が大きくなり真空断熱材の断熱性能が悪化してしまう。さらに、繊維材料を用いることによる可とう性もなくなり、本発明の特徴である凹凸部を有する機器に適用したりすることができなくなってしまう。

また、繊維の嵩密度が 100 Kg/m^3 よりも低くなると一定空間に占める繊維の割合が低減するため空隙が大きくなってしまい、気体熱伝導の増大によって真空断熱材の断熱性能が悪化してしまう。これに加え、真空排気した際の大気圧縮により変形度合いが大きくなり、安定した形状の真空断熱材を作製することができにくくなる問題もある。

以上のような結果から、真空断熱材に適用する繊維材料の嵩密度は 100 Kg

／ m^3 以上 300 Kg／ m^3 以下が適しており、より好ましくは 100 Kg／ m^3 以上 200 Kg／ m^3 以下が良い。

また、繊維をシート状に形成するためには、バインダーで固めることが望ましいが、使用するバインダーの種類やその量が適切でないと真空断熱材の断熱性能
5 に影響を与えてしまう。

例えば、バインダーとして無機系の材料を用いるとシート全体として密度が高くなってしまう。有機系のバインダーでもフェノール樹脂などの熱硬化性樹脂では未反応モノマーが真空雰囲気中でガス化することによって真空度が悪化し、断熱性能に悪影響を及ぼしてしまう。

10 一方、バインダーとして熱可塑性樹脂を使用した場合は前述のような未反応モノマーによる悪影響が低減できる。シートを抄造法によって作製する場合などは環境保護面からは、水溶性ポリマーを使用する方が好ましく、このような点から水溶性アクリル系樹脂が良い。

水溶性アクリル系樹脂であれば、抄造法によってシート化した場合でもシート
15 全体に均一に分散させることができ、一様な接合力を持ったシートを得ることができる。

一方、水溶性アクリル系樹脂をバインダーとして使用する場合でも、その添加量は重要であり、添加量が 3 重量%より少ない場合ではシート状繊維を成形することは可能であるが、シートをロール状に巻き取る時に切れたりするため安定的
20 に生産することが困難となってしまう。また、添加量を 10 重量%より多くした場合は抄造法で製造する場合のスラリー粘度は高くなり、生産性が悪化してしまう。さらに、固体の熱伝導増大により、真空断熱材の性能が劣化する。

このようなことから、アクリル系バインダーの添加量としては 3 重量%以上 5 重量%以下が適しており、さらに望ましくは 3 重量%～4 重量%がよい。

25 しかしながら、シートの生産性を特に問題視しない場合はバインダーを使用し

なければ真空断熱材としては良好な断熱性能を得ることはできる。

上記構成からシートを複数枚積層して芯材 2 を形成する。芯材 2 は 130℃の乾燥炉で 1 時間乾燥後、外被材 3 へ吸着剤 4 と共に充填し、真空排気後密封して真空断熱材 1 を作製する。

- 5 このようにして得られた真空断熱材の断熱性能を英弘精機（株）社製の Auto-入にて、平均温度 24℃にて測定した。結果、真空断熱材 1 の熱伝導率は平均温度 24℃で 0.0035～0.0038 W/mK であり、従来のシリカ粉末を用いた真空断熱材や連通ウレタンフォームを用いた真空断熱材よりも約 2 倍程度優れた断熱性能を有する。

10

（実施の形態 2）

図 2 は、本実施形態における真空断熱材の断面模式図である。また、図 3 は、本実施形態における真空断熱材の平面図である。本実施の形態の真空断熱材 1 は圧縮成型により溝 5 が形成されている。

- 15 次に真空断熱材 1 の作製方法について説明する。

本実施の形態では、芯材 2 は、珪酸ガラスを主成分とする非晶質構造を有する平均繊維径 1～5 μm のグラスファイバーを厚み 5 mm のシート状に加工成型したものを 3 枚積層して構成し、前記芯材を 130℃で 1 時間乾燥後、ガスバリア性フィルムからなる袋状の外被材中に挿入し、内部を減圧し、開口部をヒートシールにより密封することにより形成した。

20

その後、凸型がセットされた油圧プレスにより圧縮成型して、前記真空断熱材を狭圧し、図 2、3 に示す様に、真空断熱材に溝を形成したものである。

本実施の形態では、減圧密封後に芯材の圧縮成型を施すため、容易に芯材の形状を変化させることができる。すなわち、圧縮により繊維が圧断され、その芯材

- 25 形状を保持できない無機繊維からなるシート状成形体を芯材として適用した場合

にも、容易に芯材の形状を変化させることができる。そのため、圧縮成型により形成した溝では、周辺の他部と比べて真空断熱材の芯材厚みが薄いことから、ガスバリア性フィルムの張力が低下する。更には、溝を形成した面が内側になるように折り曲げた場合にも、溝の空間により、折り曲げ時の芯材どうしの干渉を防止できるため、容易に真空断熱材 1 の折り曲げが可能となる。

なお、折り曲げの方向は、溝を形成した面が、内側、あるいは外側のいずれの方向に折り曲げた場合にも、何等问题ない。

その結果、真空断熱材の形状自由度が大きく改善され、真空断熱材の適用可能部位、および真空断熱材の適用可能製品が大幅に増加する。

10 なお、この時、溝の芯材厚みが、他部の 2 分の 1 以下である場合に、折り曲げ時の芯材の干渉もなく、容易に真空断熱材の折り曲げ加工が実施できるが、それが 2 分の 1 以上では折り曲げが困難であった。より望ましくは、溝の芯材厚みが薄いほど、折り曲げ加工が容易に実施できることが判った。

更に、溝の形状は、希望する折り曲げ角度に合わせ、自由に設定できるが、
15 圧縮成型時にガスバリア性フィルムに負荷のかからない形状、および平板状の真空断熱材を折り曲げた時に、溝が芯材で干渉しないような形状とすることが望ましい。

次に、真空断熱材の構成材料について説明する。

芯材 2 は、珪酸ガラスを主成分とする非晶質構造を有する平均繊維径 $1 \sim 5 \mu$
20 m のグラスファイバーを厚み 5 mm のシート状に加工成型したものであり、前記シート状成型体を 3 枚積層し、芯材としている。前記繊維径は SEM 像を基に算出した。この時、芯材の嵩密度は、 $100 \sim 200 \text{ Kg/m}^3$ であった。なお、積層枚数は、2 枚以上であれば生産性に問題なく作製でき、厚みの異なる各種シートの組み合わせにより、希望する芯材厚みとすることができる。

25 外被材 3 は、片面には、表面層としてポリエチレンテレフタレート ($12 \mu\text{m}$

)、中間層にはアルミ箔 (6 μm)、最内層に高密度ポリエチレン (50 μm) からなるラミネートフィルム、もう一方の面には、表面層がポリエチレンテレフタレート (12 μm)、中間層がエチレンービニルアルコール共重合体樹脂組成物 (15 μm) (商品名 エパール、クラレ (株) 社製) の内側にアルミ蒸着を
5 施した蒸着フィルム、最内層が高密度ポリエチレン (50 μm) からなるラミネートフィルムである。

外被材の構成上の特徴としては、最外層は衝撃からの保護や剛性を付与させるものであり、中間層はガスバリア性を確保するものであり、最内層はフィルムの熱融着によって密封 (ヒートシール) する機能を有するものである。

10 したがって、これらの目的に叶うものであれば、一般的な公知材料が使用可能である。例えば、最外層に上記実施の形態1と同様に、ポリアミド樹脂などをラミネートすることで耐突き刺し性を向上させたり、ガスバリア性を向上させるため中間層にアルミ蒸着フィルムを2層設けたり、中間層にアルミ箔を適用したラミネートフィルムを両面共に適用しても良い。また、熱融着する最内層としては、
15 ヒートシール性、ガスバリア性、耐ケミカルアタック性、コストなどの観点からトータル的に高密度ポリエチレンが好ましいが、この他に、真空断熱材の適用用途に応じて、ポリプロピレンやポリアクリロニトリルなどを用いても良い。

無機繊維のシート状成形体の構成材料は、特に限定するものではなく、グラスウール、セラミックファイバー、ロックウール等、平均繊維径や嵩密度等の所定の諸物性を満たす無機繊維であれば何等问题ない。また、単一素材に限定するものでもなく、シート体を形成するために有機あるいは無機バインダーを用いても良い。

また、実施の形態1の場合と同様に、ガス吸着剤の併用は断熱性能の向上に効果的である。

25 また、無機繊維のシート状成形体は、実施の形態1の場合と同様にして、生産

性や断熱性能を犠牲にすることなく、最も効率的に、かつ容易に可とう性を付与できる。

(実施の形態 3)

5 図 4 は、本実施形態における真空断熱材の断面模式図である。

なお、真空断熱材 1 の製造方法、構成材料および溝 4 の成形は、実施の形態 2 と同様である。

図 4 に示す構造によれば、真空断熱材の厚みが厚い場合にも、外被材であるガスバリア性フィルムにダメージを与えることなく、真空断熱材に芯材厚みの薄い
10 溝を形成できるため、容易に真空断熱材の折り曲げが可能となる。

すなわち、真空断熱材の表裏面の同位置に溝を形成すれば、溝での折り曲げ加工が、一層容易になると共に、折り曲げ加工時の外被材に対するダメージも一層低減され、複数回の折り曲げ動作を実施した場合にも、外被材には、ピンホールやクラック等が生じることはなかった。

15

(実施の形態 4)

図 5、及び図 6 は、本実施形態における真空断熱材を折り曲げた場合の断面模式図である。真空断熱材 1 は、芯材とガスバリア性フィルムからなる外被材とから構成されている。真空断熱材の構成、製造方法と溝 4 の成形は実施の形態 2 と
20 同様である。

図 5、6 は形成した溝を中心に、真空断熱材を約 90 度折り曲げ加工を行った場合を示している。この時、図 5 では、溝 5 を形成した面を内側にして、図 6 では、溝 5 を形成した面を外側にして折り曲げを行っている。

このように、減圧密封後、圧縮成型により形成した溝では、他部と比べて真空
25 断熱材の厚みが薄いことから、ガスバリア性フィルムの張力が低下する。よって

容易に真空断熱材の折り曲げが可能となる。

また、溝の部分の芯材厚みが、他の部分の2分の1以下である場合には、特別な装置を使用しなくても、容易に真空断熱材の折り曲げ加工が実施できる。芯材厚みが2分の1を越える場合には、折り曲げが困難であった。より望ましくは、

- 5 溝の芯材厚みがより薄いほど、折り曲げ加工が容易に実施でき、更には、複数回の折り曲げ動作を実施した場合にも、折り曲げ時の外被材に対するダメージが小さくなることが判った。

- また、外被材において、蒸着フィルム7面が折り曲げの外側面になるように、折り曲げ加工を行うことにより、複数回の折り曲げ動作を実施した場合にも外被材にピンホールやクラック等が生じることなく、外被材のガスバリア性が一層良好なものになることが判った。これは、伸びに対するダメージの小さい蒸着フィルムが、伸びの大きい折り曲げ部の外側面となるためである。
- 10

- 一方、外被材において、アルミ箔フィルム面が折り曲げの外側面になるように、折り曲げ加工を行った場合は、複数回の折り曲げ動作を実施することによりアルミ箔にピンホールやクラックが生じることが判った。この結果から、折り曲げ加工をする場合はアルミ箔フィルム面が折り曲げの外側面になら内容に配置することが良い。
- 15

- なお、アルミ箔フィルム面が折り曲げの外側面になるように折り曲げ加工を行なった場合、あるいは両面がアルミ箔ラミネートからなる外被材の使用で折り曲げ加工を行った場合にも、複数回の折り曲げを実施しない場合は、アルミ箔にピンホールやクラックが生じることはなく、何等問題なく真空断熱材の折り曲げ加工ができる。
- 20

- 断熱材の配置において、熱の移行方向に応じてアルミニウム箔を使用した面と、アルミニウム蒸着膜を使用した面との配置を区別する場合がある。しかし、一般的に断熱材は一旦配置した後は取り外し、付け替えなどされることは少ないので、
- 25

上記アルミニウム箔のピンホールやクラックは致命的欠陥とはならない。

このように、折り曲げ加工を施した真空断熱材は、外被材のガスバリア性の悪化、及びスプリングバック等の問題もなく、曲げ加工精度や経時断熱性能も良好であることが判った。よって、真空断熱材の形状自由度が大きく改善され、真空
5 断熱材の適用可能製品、及び適用可能部位が大幅に増加する。また、従来のように、断熱材の継ぎ目部分からの熱の漏洩を防止できる。

(実施の形態5)

図7は、本実施の形態の真空断熱材1の断面図であり、金属蒸着フィルム層と
10 熱可塑性ポリマー層とを有する外被材3に、繊維径分布のピーク値が、 $1\mu\text{m}$ 以下、 $0.1\mu\text{m}$ 以上である無機繊維材料7が充填されているものである。

本実施の形態の真空断熱材は、芯材として繊維径分布のピーク値が、 $1\mu\text{m}$ 以下、 $0.1\mu\text{m}$ 以上である無機繊維を使用し、繊維材料を固形化するための結合材を含まないことを特徴とする。使用する無機繊維の嵩密度は、 $15\text{kg}/\text{m}^3$
15 以上、 $100\text{kg}/\text{m}^3$ 未満であり、その嵩密度が、圧縮されることにより、 $100\text{kg}/\text{m}^3$ 以上、 $300\text{kg}/\text{m}^3$ 未満となっていることを特徴とする。本実施の形態に使用する無機繊維はシート状に成型され、複数枚積層して、芯材として用いる。

なお、本実施形態の真空断熱材に使用する無機繊維材料7の繊維径分布の測定
20 方法は、JIS A 9504に規定された「人造鉱物繊維保温剤：4.8項 繊維の平均太さ」にほぼ準じ、測定精度のみJIS規格の $0.5\mu\text{m}$ から $0.1\mu\text{m}$ へ変更したものである。

測定方法は、1試料あたり3カ所から20gのサンプリングを行い、さらにそれぞれから、20本の繊維を採り、顕微鏡、または電子顕微鏡にて、 $0.1\mu\text{m}$
25 の精度まで測定する。

無機繊維材料 7 の繊維径が $1\ \mu\text{m}$ 以下、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上であるため、固体接触面積が低減し固体熱伝導が低減する効果と、空隙が微細化されることにより気体熱伝導が低減する効果により、従来の硬質ウレタンフォームの 10 倍以上の優れた断熱性能をしめす。

- 5 かつ、本実施の形態の真空断熱材は、無機繊維材料 7 を結合材により結着していないため真空断熱材の変形に対応でき、さらに、結合材から生じる気体による断熱性能の劣化を招くことがない。

また、無機繊維の嵩密度が、 $15\ \text{kg}/\text{m}^3$ 以上、 $100\ \text{kg}/\text{m}^3$ 未満であるものを使用するため、無機繊維同士が絡み合い、無機繊維特別な処理を施すことなく一体化でき、低コストである。

- 10 また、無機繊維の嵩密度が、圧縮後に、 $100\ \text{kg}/\text{m}^3$ 以上、 $300\ \text{kg}/\text{m}^3$ 未満となるように圧縮しているため、芯材の機械強度が向上し、外被材への挿入工程などでの作業性が向上する。さらに、圧縮後の嵩密度と、完成した真空断熱材の密度との差異が小さくなるために、真空断熱材の歪みが抑制され、表面平滑性が向上する。嵩密度 $15\ \text{kg}/\text{m}^3$ 以上、 $100\ \text{kg}/\text{m}^3$ 未満である無機繊維を、 $100\ \text{kg}/\text{m}^3$ 以上、 $300\ \text{kg}/\text{m}^3$ 未満へと圧縮する手段は、物理的な圧縮、加熱圧縮など、高密度が可能な手段であれば、特に限定するものではない。以下具体的な実施例により説明する。

20 (実施例 1)

真空断熱材の芯材には、繊維径分布のピーク値が $0.8\ \mu\text{m}$ 、嵩密度 $25\ \text{kg}/\text{m}^3$ のシリカアルミナウールを用いた。シリカアルミナウールの組成は、実施の形態 1 の場合と同様の組成とした。

- 25 外被材は、ポリエチレンテレフタレートフィルム／エチレン・ビニルアルコール共重合体樹脂フィルムにアルミ蒸着を施したもの／無延伸ポリプロピレンから

なる3層構造のラミネートフィルムを使用した。ポリエチレンテレフタレートフィルムは表面保護層、エチレン・ビニルアルコール共重合体はガスバリア層、無延伸ポリプロピレンは熱溶着層として機能する。

外被材の間に芯材を充填し、圧力13.3Paにて封止し、真空断熱材とした。

- 5 真空断熱材の大きさは、60cm×30cm×1cmとした。この真空断熱材の熱伝導率を、測定したところ、0.0023W/mKであった。

また、加速試験による断熱材の劣化を評価したが、10年経過条件での断熱性能の劣化は確認できなかった。

(実施例2)

- 10 上記実施例1において、真空断熱材の芯材には、繊維径分布のピーク値が0.8μmのシリカアルミナウールを、圧縮により嵩密度を120kg/m³としたシート状のシリカアルミナウールを用いた。

この真空断熱材の熱伝導率を、測定したところ、0.0023W/mKであった。また、加速試験による断熱材の劣化を評価したが、10年経過条件での断熱

- 15 性能の劣化は確認できなかった。

また、嵩密度が高くなったために、シートの機械強度が増し、外被材への挿入が容易となった。実施例1と2の比較から、芯材の圧縮により、製造時における操作性が良くなりつつ、断熱性能が維持されていることが判る。

- 20 (実施の形態6)

図8は、本実施形態の真空断熱材の断面図であり、金属蒸着フィルム層と熱可塑性ポリマー層とを有する外被材3に、繊維径分布のピーク値が1μm以下、0.1μm以上であるシート化された無機繊維材料8が複数枚積層されたものを充填しているものである。以下、具体的な実施例により説明する。

(実施例 3)

実施の形態 5 の実施例 1 において、真空断熱材の芯材には、繊維径分布のピーク値が $0.8 \mu\text{m}$ 、嵩密度が 25 kg/m^3 のシリカアルミナウールをシート状とし、複数枚積層したものをを用いた。

- 5 この真空断熱材の熱伝導率を、測定したところ、 0.0023 W/mK であった。また、加速試験による断熱材の劣化を評価したが、10 年経過条件での断熱性能の劣化は確認できなかった。

また、繊維をシート状とし、積層しているため、硬度が増し、外被材への挿入が容易となった。

10

(実施例 4)

実施の形態 5 の実施例 1 において、真空断熱材の芯材には、繊維径分布のピーク値が $0.6 \mu\text{m}$ 、嵩密度が 25 kg/m^3 シリカアルミナウールをシート状とし、複数枚積層したものをを用いた。

- 15 真空断熱材は 3 つ作製し、2 つは $30 \text{ cm} \times 30 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ とした。もう 1 つは平板状で $60 \text{ cm} \times 30 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ のものを作製し、中心部で折り曲げ加工を行った。

- これらの真空断熱材の熱伝導率を、測定したところ、 0.0017 W/mK であった。これは、繊維径のピーク値がより小さくなったために、固体熱伝導、気
20 体熱伝導が共に低減した効果によるものとする。

また、加速試験による断熱材の劣化を評価したが、10 年経過条件での断熱性能の劣化は確認できなかった。

また、繊維をシート状とし、積層しているため、硬度が増し、外被材への挿入が容易となった。

- 25 本実施例の真空断熱材 3 つを図 10 のように、冷蔵庫へ適用した。平板状の 2

つは背面および庫内バリア層に埋設し、折り曲げ加工したものは底部へ埋設した。消費電力量を測定したところ、断熱材を使用しないものよりも12%低下しており、断熱効果を確認した。また、加速試験による断熱材の劣化を評価したが、10年経過条件での断熱性能の劣化は確認できなかった。

5

(実施例5)

真空断熱材の芯材、および、外被材は、実施例4と同じものを使用した。外被材に芯材を充填し、圧力13.3Paにて封止し、真空断熱材とした。真空断熱材の大きさは、12cm×12cm×1mmとした。この真空断熱材の熱伝導率を測定したところ、0.0017W/mKであった。

(実施例6)

真空断熱材の芯材、および、外被材は、実施例4と同じものを使用した。外被材に芯材を充填し、圧力13.3Paにて封止し、真空断熱材とした。真空断熱材の大きさは、60cm×15cm×7mmとし、円筒状に加工した。この真空断熱材の熱伝導率を測定したところ、0.0017W/mKであった。

本実施例の真空断熱材を図12のように電気湯沸かし器に適用し、消費電力量を測定したところ、従来の断熱材を使用したものよりも40%低下しており、断熱効果を確認した。また、加速試験による断熱材の劣化を評価したが、10年経過条件での断熱性能の劣化は確認できなかった。

(実施例7)

真空断熱材の芯材、および、外被材は、実施例4と同じものを使用した。外被材に芯材を充填し、圧力13.3Paにて封止し、2つの真空断熱材を作製した。1つの真空断熱材の大きさは、20cm×20cm×7mmとした。もう一方

は、可とう性を活かし、電気湯沸かし器蓋部に適合する形状に変形加工した。これらの真空断熱材の熱伝導率を測定したところ、 0.0017 W/mK であった。

(実施の形態7)

5 図9は、本実施形態における冷蔵庫9の斜視投影図である。

冷蔵庫9は、最下部に冷凍室10、背面下部に機械室11がもうけられており、外箱13には冷媒配管12がアルミテープで取り付けられ、内箱(図示せず)と外箱13の空間部にシクロペントンを発泡剤とする硬質ウレタンフォーム(図示せず)が充填されている。冷凍室10の両側面には、本発明の真空断熱材1が設けられている。冷凍室側壁の真空断熱材1は、貼り付け面である外箱13との間に高温冷媒配管12が設けられており、かつ、真空断熱材1の形状が冷凍室側壁をほぼ覆うような形状に成形されている。

したがって、冷凍室側壁を効率良く断熱することができるとともに、高温冷媒配管の熱が冷凍室内で侵入するのを抑制することができ、消費電力量の低い冷蔵庫15が得られる。さらに、 -18°C に冷却された場合に生じるウレタン発泡材(シクロペントンの)の液化による断熱性能の悪化も抑制できる。

また、本発明の冷蔵庫9では、機械室11と冷凍室10との間にも真空断熱材1が設けられている。機械室11はコンプレッサーの運転により温度が最も高いため、真空断熱材1を上記配置で適用することにより、冷蔵庫9の効率を良くすることができ、さらに消費電力量の低い冷蔵庫が得られる。

本発明の真空断熱材1は可とう性を有することから、機械室の立体的な形状にも沿わすことができる。かつ、本発明の真空断熱材は耐熱性を有することから、機械室11と冷凍室10との空間部に使用することができ、かつ、機械室側に真空断熱材1を設けることができ、省エネルギーとコストパフォーマンスに優れた冷蔵庫25を提供することが可能となる。

更には、冷蔵庫廃棄時においても、本発明の真空断熱材の芯材は、簡単に分離できると共に、繰り返し利用できるためリサイクル性にも優れている。

(実施の形態 8)

5 図 10 は、本発明の一実施形態である冷凍冷蔵庫 9 の断面図である。

冷凍冷蔵庫 9 は内箱 14 と外箱 13 とで構成される箱体内部にあらかじめ実施の形態 5 における真空断熱材 1 を配設し、前記真空断熱材以外の空間部を硬質ウレタンフォーム 15 で発泡充填したことを特徴としており、冷蔵庫下部に位置する機械室 11 にあるコンプレッサー 16 近傍と冷凍室 10 との間にも、外箱の形状に沿って折り曲げた真空断熱材 1 を配設している。

本発明の断熱材は、結合材により結着していないため、折り曲げ、湾曲などが可能であるため、従来適用困難であった部位へ真空断熱材を適用することが可能となり、より省エネルギーに貢献できる。さらに、結合材から生じる気体による内圧増加により、断熱性能の劣化を招くことのないため、経時的に断熱性能が劣化することがなく、継続して省エネルギーに貢献することが可能である。

本発明の断熱材が適用できる冷凍機器としては他に業務用の冷凍冷蔵庫やショーケース並びに冷凍庫、冷蔵庫などがある。本発明の冷凍冷蔵庫および冷凍機器は、これらの動作温度帯である -30°C から常温、また自動販売機などの、より高温までの範囲で温冷熱を利用した機器を指す。また、電気機器に限ったものではなく、ガス機器なども含むものである。

(実施の形態 9)

図 11 は、本発明の一実施形態における保温保冷箱の断面図である。

保温保冷箱 17 は、蓋 18、外箱 19、内箱 20、蓄冷剤 21、断熱材 22、真空断熱材 1 から構成されている。

本発明の真空断熱材 1 は可とう性を有するため、保温保冷箱 17 に適用する上でも、あらかじめ曲げ加工を行なっておけば略立方形状をした保温保冷箱でも一体的に貼り付けることが可能である。このため、真空断熱材 1 の継ぎ目部を少なくでき、継ぎ目部からの熱漏洩を低減できる。

- 5 また、蓋 18 に蓄冷剤 21 を取り付けるための凹部を形成した場合でも、本発明の真空断熱材 1 が可とう性を有することから凹部側に取り付けが可能であり、効率良く保温保冷箱 17 の断熱強化を図ることができる。

- 10 以上のような保温保冷箱 17 は真空断熱材 1 の適用効果を十分に発揮することができることから従来にない断熱性能が発揮でき、レジャー用クーラーボックスをはじめ、より温度管理の厳しい医療用の保冷箱として使用することができる。

尚、保冷剤 21 は特に限定される材料はなく、市販の保冷剤全般を使用することができる。また、断熱材 22 も特に限定されるものでなく、硬質発泡ウレタンフォームやポリスチレンフォームなど、市販の発泡断熱材をはじめ、グラスウールやガラスウールなどの繊維系材料の適用も可能である。

- 15 また上記保温保冷箱 17 の保冷剤 21 に代えて、蓄熱材を使用すれば、保温箱として使用できる。

真空断熱材 1 の貼り付けは外箱 19 および内箱 20 のいずれに貼り付けても同様の効果が得られる。

20 (実施の形態 10)

図 12 は本発明の一実施形態による給湯器の断面図である。給湯器 23 は、貯湯容器 24 と蓋 25 と加熱器 26 と真空断熱材 1 とから構成されている。真空断熱材 1 は貯湯容器 24 の外側に巻きつける形で取り付けられており、かつ、加熱器 26 の近傍部まで真空断熱材 1 が折り曲げるような形で取り付けられている。

- 25 また、蓋 25 の凹部にも真空断熱材 1 が設けられている。

以上のような構成からなる給湯器は、真空断熱材 1 が耐熱性を有する無機繊維材料を芯材に用いていることから熱劣化が少なく、長期に亘って給湯器を使用した場合においても問題なく、また、可とう性を有することから、加熱器近傍まで折り曲げて適用することができ、かつ、蓋部の凹凸部にも真空断熱材を適用することが可能となる。

このような給湯器 2 3 は、真空断熱材 1 が優れた断熱性と、耐熱性を有しかつ可とう性も有することから効率的な消費電力量の低減が可能となるばかりでなく、給湯器 2 3 のコンパクト化なども実現することができる。

10 (実施の形態 1 1)

図 1 3 は、本発明のノート型コンピュータの断面図である。

本発明のノート型コンピュータはメインボード 2 7 上の発熱部 2 8 と装置ケース 2 9 底部との間には実施例 5 における真空断熱材 1 を配置し、さらに、放熱板 3 0 を具備することを特徴とする。

15 実施例 5 の真空断熱材を図 1 3 のようにノート型コンピュータに装填し、底面の温度を測定したところ、真空断熱材を使用しないものよりも 5℃低下しており、断熱効果を確認した。また、加速試験による断熱材の劣化を評価したが、10 年経過条件での断熱性能の劣化は確認できなかった。

20 このように構成されたノート型コンピュータは、真空断熱材が従来の硬質ウレタンフォームの 10 倍以上の優れた断熱性能を有するため、高断熱化が達成され、装置内部の熱が表面に伝達することにより利用者に不快感を与えることがない。

単に発熱部の断熱をするだけであれば機器の熱暴走が危惧されるが、本発明のノート型コンピュータはさらに、放熱板 3 0 を具備するため、発熱部 2 8 の発熱を効率的に拡散することができ、発熱部の熱暴走を防止できる。

25 なお、上記説明においては本発明の断熱材をノート型コンピュータに適用する

事例を説明したが、本発明の断熱材を使用できる電子機器は、ノート型コンピュータに限定されるものではない。すなわち、常温から80℃付近までの動作温度範囲で断熱を必要とする機器であれば、本発明の断熱材が効果的に機能するものである。

5

(実施の形態12)

図14は、本発明のオープンレンジ31の断面図である。オープンレンジ31は、外壁32、オープン壁33、誘電加熱手段34、電力変換器35、高周波磁界発生手段36、および、実施の形態6における真空断熱材1を具備することを特徴としている。

10

実施例7の真空断熱材を図14のようにオープンレンジに適用し、消費電力量を測定したところ、断熱材を使用しないものよりも57%低下しており、断熱効果を確認した。また、加速試験による断熱材の劣化を評価したが、10年経過条件での断熱性能の劣化は確認できなかった。

15

なお、本発明のオープンレンジは、動作温度帯である常温から250℃付近までの範囲で断熱を必要とする機器の代表として記したものであり、例えば、本発明の真空断熱材はトースター、ホームベーカリーなどにも同様に利用できるものである。

20

また、本発明の真空断熱材の応用は電気機器に限ったものではなく、ガス機器、自動車、家屋の断熱などにも使用できるものである。

上記本発明の断熱材の効果を確認するために、以下比較例により確認を行った。

(比較例1)

25

真空断熱材の芯材には、繊維径分布のピーク値が7 μm 、嵩密度が25 $\text{kg}/$

m³のシリカアルミナウールを用いた。外被材は、表面保護層がポリエチレンテレフタレートフィルム、ガスバリア層がエチレン・ビニルアルコール共重合体樹脂フィルムにアルミ蒸着を施したもの、熱溶着層が無延伸ポリプロピレンのものを使用した。外被材に芯材を充填し、圧力13.3Paにて封止し、真空断熱材とした。真空断熱材の大きさは、30cm×30cm×1cmとした。

この真空断熱材の熱伝導率を、測定したところ、0.0062W/mKであった。繊維径にピーク値が0.8μmのものを適用した際より約2.7倍大きくなっている。これは、繊維径が増大したため、固体接触の増大による固体熱伝導の増加と、空隙径の増大による気体熱意伝導の増大に起因するものである。

10

(比較例2)

比較例1において、真空断熱材の芯材には、繊維径分布のピーク値が7μm、嵩密度が25kg/m³のシリカアルミナウールをシート状とし、複数枚積層したものを用いた。

15

この真空断熱材の熱伝導率を、測定したところ、0.0062W/mKであった。繊維径にピーク値が0.8μmのものを適用した際より約2.7倍大きくなっている。これは、繊維径が増大したため、固体接触の増大による固体熱伝導の増加と、空隙径の増大による気体熱意伝導の増大に起因するものである。

本比較例の真空断熱材を折り曲げ加工の不要な図10の3カ所に適用し、消費電力量を測定したところ、真空断熱材を使用しないものより5%の低下にとどまり、実施例4と比較して消費電力量低減効果は7%低かった。

20

(比較例3)

比較例1において、真空断熱材の芯材には、繊維径分布のピーク値が0.8μm、嵩密度が25kg/m³のシリカアルミナウールをアクリル系結合材にて、結

25

着したものを用了。

この真空断熱材の熱伝導率を、測定したところ、 0.0031 W/mK であった。繊維径にピーク値が $0.8\text{ }\mu\text{m}$ のもので、結合材を用いていないものを適用した際より8ポイント大きくなっている。これは、結合材を用いたために、繊維
5 の接触点で固着が生じており、固体の伝熱が高くなっていると考ええる。

また、有機結合材を用いているために、経時的な気体の発生が確認されており、加速試験による断熱材の劣化を評価したが、1年経過条件において断熱性能の劣化が確認された。

本比較例の真空断熱材を図10の3カ所に適用し、冷蔵庫の消費電力量を測定
10 したところ、断熱材を使用しないものより9%の低下であり、実施例4と比較して3%低かった。また、加速試験による断熱材の劣化を評価したが、1年経過条件にて断熱性能の劣化を確認した。

(比較例4)

15 比較例1において、真空断熱材の芯材には、繊維径分布のピーク値が $0.8\text{ }\mu\text{m}$ 、嵩密度が 25 kg/m^3 のシリカアルミナウールを集綿して酸性水溶液を付着処理後、圧縮脱水して乾燥させ、無機質繊維の溶出成分を繊維の交点に集めて硬化させて、繊維同士が結着したものを用了。

この真空断熱材の熱伝導率を、測定したところ、 0.0023 W/mK であり
20 、上記実施例1と同等であった。

しかしながら、本比較例の断熱材は可とう性を有していないため、折り曲げ、円筒化などの変形加工が不可能であるために、平板状の限られた用途でしか使用することができなかった。

25 (比較例5)

真空断熱材の芯材、および、外被材は、比較例 2 と同じものを使用した。外被材に芯材を充填し、圧力 13.3 Pa にて封止し、真空断熱材とした。真空断熱材の大きさは、12 cm×12 cm×1 mm とした。

5 (比較例 6)

真空断熱材の芯材、および、外被材は、比較例 3 と同じものを使用した。外被材に芯材を充填し、圧力 13.3 Pa にて封止し、真空断熱材とした。真空断熱材の大きさは、12 cm×12 cm×1 mm とした。

本比較例の真空断熱材を図 13 のようにノート型コンピュータに装填し、底面の温度を測定したところ、断熱材を使用しないよりも 2℃低下であり、実施の形態 11 より断熱効果は低かった。

(比較例 7)

真空断熱材の芯材、および、外被材は、比較例 2 と同じものを使用した。外被材に芯材を充填し、圧力 13.3 Pa にて封止し、真空断熱材とした。真空断熱材の大きさは、12 cm×12 cm×1 mm とした。

本比較例の真空断熱材を図 13 のようにノート型コンピュータに装填し、底面の温度を測定したところ、断熱材を使用しないものよりも 4℃低下であり、実施の形態 11 より断熱効果は低かった。また、加速試験による断熱材の劣化を評価したが、1 年経過条件にて断熱性能の劣化を確認した。

(比較例 8)

真空断熱材の芯材、および、外被材は、比較例 3 と同じものを使用した。外被材に芯材を充填し、圧力 13.3 Pa にて封止し、真空断熱材とした。真空断熱材の大きさは、60 cm×15 cm×7 mm とした。

本比較例の真空断熱材を図 1 2 のように電気湯沸かし器に適用し、消費電力量を測定したところ、断熱材を使用しないものより 2.0 % 低下しており、実施の形態 1 0 と比較して消費電力量低減効果は約 2 0 % 少なかった。

5 (比較例 9)

真空断熱材の芯材、および、外被材は、比較例 2 と同じものを使用した。外被材に芯材を充填し、圧力 1 3. 3 P a にて封止し、真空断熱材とした。真空断熱材の大きさは、2 0 c m × 2 0 c m × 7 m m とした。

10 本比較例 9 の真空断熱材を図 1 2 のように電気湯沸かし器に適用し、消費電力量を測定したところ、断熱材を使用しないものより 3 5 % 低下しており、実施例 1 0 と比較して消費電力量低減効果は約 5 % 少なかった。また、加速試験による断熱材の劣化を評価したが、1 年経過条件にて断熱性能の劣化を確認した。

(比較例 1 0)

15 真空断熱材の芯材、および、外被材は、比較例 3 と同じものを使用した。外被材に芯材を充填し、圧力 1 3. 3 P a にて封止し、真空断熱材とした。真空断熱材の大きさは、2 0 c m × 2 0 c m × 7 m m とした。

20 本比較例の真空断熱材を図 1 4 のようにオープンレンジに適用し、消費電力量を測定したところ、断熱材を使用しないものと比較して 2 0 % 低減しており、実施の形態 1 2 と比較して断熱効果は約 3 7 % 小さかった。

(比較例 1 1)

25 比較例 2 の真空断熱材を図 1 4 のようにオープンレンジに適用し、消費電力量を測定したところ、断熱材を使用しないものと比較して 5 0 % 低減しており、実施の形態 1 2 と比較して断熱効果は約 7 % 小さかった。また、加速試験による断

熱材の劣化を評価したが、1年経過条件にて断熱性能の劣化を確認した。

産業上の利用可能性

- 5 以上のように本発明によれば、従来の硬質ウレタンフォームの10倍以上の優れた断熱性能を有し、かつ、形状変形が容易で、さらに、断熱性能の劣化を招くことのない高性能な真空断熱材を提供することができる。また、本発明の高性能な真空断熱材を使用することにより、省エネルギー性に優れ、かつ、利用者に不快感を与えることのない電子、電気機器を提供することができる。

請 求 の 範 囲

1. シート状の無機繊維を複数枚積層した芯材と、外被材と、吸着剤とから構成された真空断熱材において、前記無機繊維が SiO_2 を主成分としかつ、 Al_2O_3 、 CaO および MgO を含有していることを特徴とする真空断熱材。
5
2. 前記無機繊維は SiO_2 を50～65重量%、 Al_2O_3 を10～20重量%、 CaO を10～20重量%、 MgO を1～4重量%含む請求の範囲第1項記載の真空断熱材。
3. 前記無機繊維の繊維径が $1\mu\text{m}$ 以上 $5\mu\text{m}$ 以下であり、かつ、前記無機繊維
10 の嵩密度が $100\text{Kg}/\text{m}^3$ 以上 $300\text{Kg}/\text{m}^3$ 以下である請求の範囲第1項記載の真空断熱材。
4. 前記無機繊維が熱可塑性樹脂バンイダーを用いてシート状に形成されており、かつ前記熱可塑性樹脂がアクリル系樹脂であり、その添加量が3重量%以上10重量%以下であることを特徴とする前記請求項1ないしは請求の範囲第3項記載
15 の真空断熱材。
5. 前記芯材の最上部および最下部に位置するシート状無機繊維以外のシート状無機繊維に切欠き部を形成し、前記切欠き部に吸着剤を配置したことを特徴とする請求の範囲第1項記載の真空断熱材。
6. 少なくとも一本以上の溝を形成してなることを特徴とする請求の範囲第1項
20 記載の真空断熱材。
7. 前記溝が前記真空断熱材の中心線に対し対象に形成されている請求の範囲第6項記載の真空断熱材。
8. 前記真空断熱材が前記溝で折り曲げられている請求の範囲第6項または第7項記載の真空断熱材。
9. 前記溝部分の芯材の厚みが、他部の芯材の厚みの2分の1以下である請求の
25

範囲第6項または第7項記載の真空断熱材。

10. 前記外被材の一方の面が金属箔とプラスチックフィルムが積層されたラミネートフィルムからなり、前記外被材の他方の面が金属または金属酸化物が蒸着されたプラスチックフィルムとからなる真空断熱材において、前記蒸着されたプラスチックフィルム面が外面になるように、折り曲げられた請求の範囲第6項または第7項記載の真空断熱材。

11. SiO_2 を主成分とし、 Al_2O_3 、 CaO および MgO を含有し、繊維の直径分布のピーク値が、 $1\mu\text{m}$ 以下、 $0.1\mu\text{m}$ 以上である無機繊維と、外被材と、吸着剤とから構成されたことを特徴とする真空断熱材。

12. 前記無機繊維は SiO_2 を50～65重量%、 Al_2O_3 を10～20重量%、 CaO を10～20重量%、 MgO を1～4重量%含むことを特徴とする請求の範囲第11項記載の真空断熱材。

13. 前記無機繊維の嵩密度が、 $15\text{kg}/\text{m}^3$ 以上、 $100\text{kg}/\text{m}^3$ 未満であることを特徴とする請求の範囲第11項記載の真空断熱材。

14. 圧縮後の前記無機繊維の嵩密度が、 $100\text{kg}/\text{m}^3$ 以上、 $300\text{kg}/\text{m}^3$ 未満であることを特徴とする請求の範囲第11項記載の真空断熱材。

15. 前記無機繊維がシート状に成型された無機繊維シートを複数枚積層されていることを特徴とする請求の範囲第11項記載の真空断熱材。

16. 外箱と内箱の間に真空断熱材を備え、前記真空断熱材以外の外箱と内箱の間の空間部が発泡樹脂で充填した断熱箱体からなり、この断熱箱体の最下部に冷凍室を、断熱箱体の外部に機械室を備えた冷蔵庫において、前記真空断熱材は少なくとも前記冷凍室の内箱側壁を覆う形状、または、前記冷凍室と前記機械室とを区切る形状で配置されたことを特徴とする冷蔵庫。

17. 高温冷媒配管が前記真空断熱材と前記外箱の間に設けられていることを特徴とする請求の範囲第16項記載の冷蔵庫。

18. シート状の無機繊維を複数枚積層した芯材と、外被材と、吸着剤とから構成され、前記無機繊維が SiO_2 を主成分としかつ、 Al_2O_3 、 CaO および MgO を含有していることを特徴とする真空断熱材を断熱に使用した保温保冷機器。

19. 前記無機繊維は SiO_2 を50～65重量%、 Al_2O_3 を10～20重量%、
5 CaO を10～20重量%、 MgO を1～4重量%含む請求の範囲第18項記載の保温保冷機器。

20. 前記無機繊維の繊維径が $1\mu\text{m}$ 以上 $5\mu\text{m}$ 以下であり、かつ、前記無機繊維の嵩密度が $100\text{Kg}/\text{m}^3$ 以上 $300\text{Kg}/\text{m}^3$ 以下である請求の範囲第18項記載の保温保冷機器。

10 21. 前記無機繊維が熱可塑性樹脂バンイダーを用いてシート状に形成されており、かつ前記熱可塑性樹脂がアクリル系樹脂であり、その添加量が3重量%以上10重量%以下であることを特徴とする請求の範囲第18項記載の保温保冷機器。

22. 前記保温保冷機器は、外箱と、内箱と、蓋体と、前記外箱と内箱との間に設けられた前記真空断熱材とから構成された保温保冷容器であることを特徴とする
15 請求の範囲第18項記載の保温保冷機器。

23. 前記保温保冷機器は、中空部を有する蓋体の内側に凹部を有し、前記凹部に蓄冷剤もしくは蓄熱剤が取り付けられ、かつ、前記中空部の凹部側に前記真空断熱材が凹部に沿うよう設けられている保温保冷容器であることを特徴とする請求の範囲第22項に記載の保温保冷機器。

20 24. 前記保温保冷機器は、貯湯容器と外容器と、蓋体と、加熱器と、前記真空断熱材とを備えた給湯器であることを特徴とする請求の範囲第18項記載の保温保冷機器。

25 25. 前記蓋体の空間部に真空断熱材を設け、該真空断熱材が蓋体下部形状に近似した形状に成形されていることを特徴とする請求の範囲第24項記載の保温保冷機器。

26. 繊維径分布のピーク値が、 $1\mu\text{m}$ 以下、 $0.1\mu\text{m}$ 以上の SiO_2 を主成分とした無機繊維からなる芯材と、吸着剤と、外被材とから構成され、繊維材料を固化するための結合材を含まない真空断熱材を具備する電気機器。

27. 前記無機繊維は SiO_2 を50～65重量%、 Al_2O_3 を10～20重量%、
5 CaO を10～20重量%、 MgO を1～4重量%含むことを特徴とする請求の範囲第26項記載の電気機器。

28. 前記無機繊維の嵩密度が、 $15\text{kg}/\text{m}^3$ 以上、 $100\text{kg}/\text{m}^3$ 未満であることを特徴とする請求の範囲第26項記載の電気機器。

29. 圧縮後の前記無機繊維の嵩密度が、 $100\text{kg}/\text{m}^3$ 以上、 $300\text{kg}/\text{m}^3$ 未満であることを特徴とする請求の範囲第26項記載の電気機器。
10

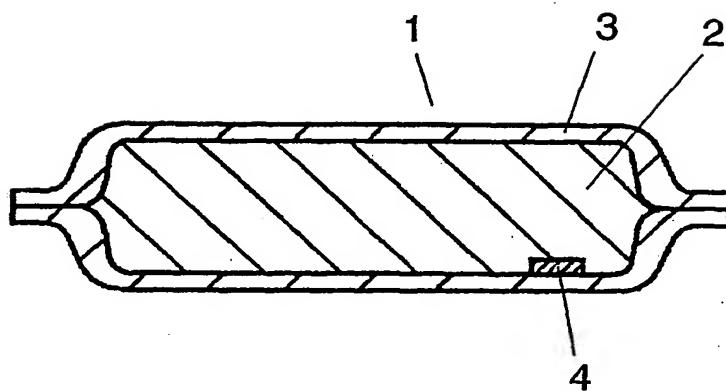
30. 前記芯材はシート状に成型された前記無機繊維が、複数枚積層されたものであることを特徴とする請求の範囲第26項記載の電気機器。

31. 前記電気機器は冷蔵庫、冷凍庫、自動販売機、電気湯沸かし器、オーブンレンジまたはノート型コンピュータ、から選ばれた一つであることを特徴とする

15 請求の範囲第26項ないし第29項記載の電気機器。

1/11

FIG. 1



2/11

FIG. 2

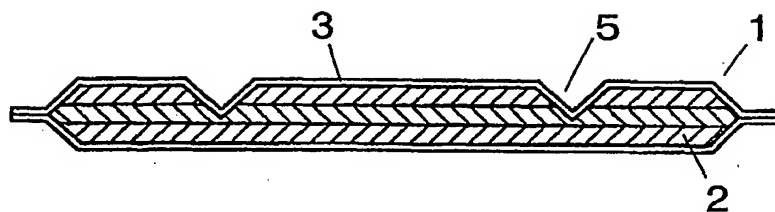


FIG. 3

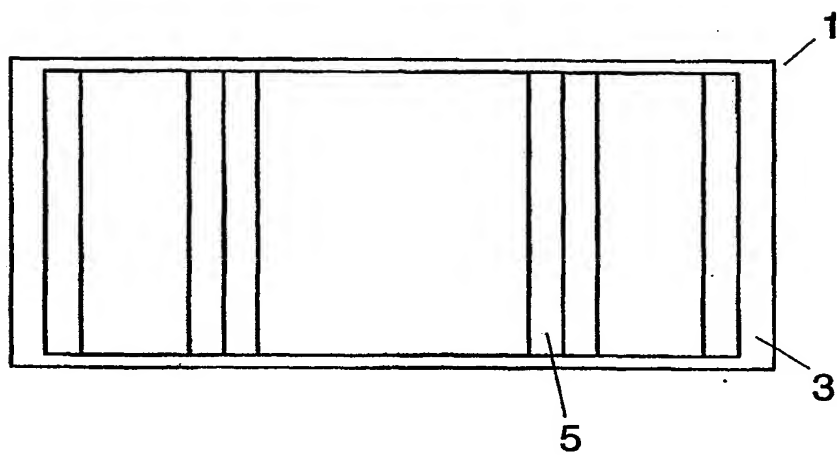


FIG. 4

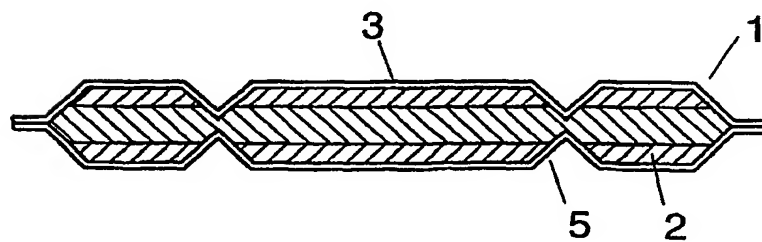


FIG. 5

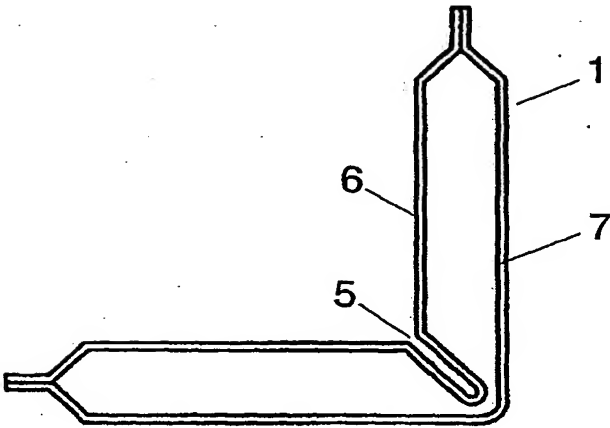


FIG. 6

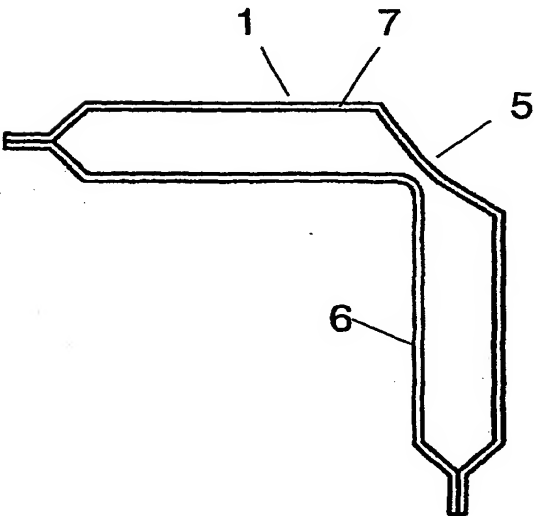


FIG. 7

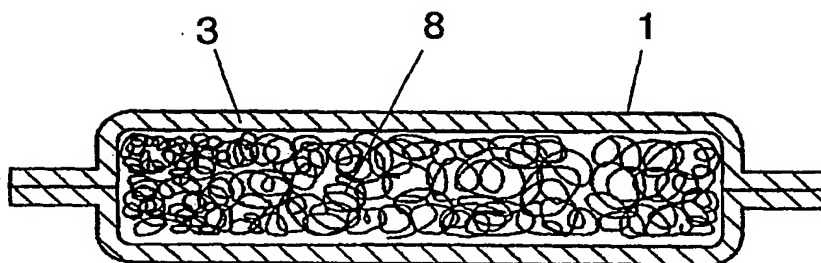


FIG. 8

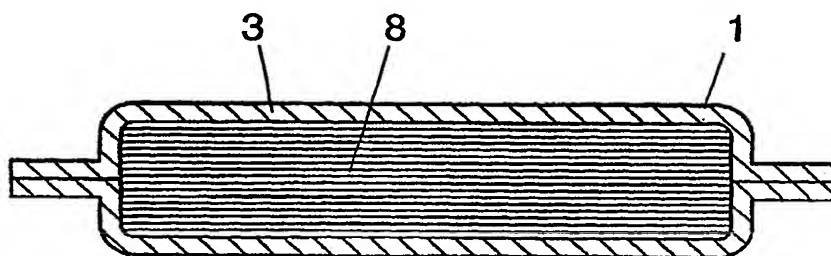
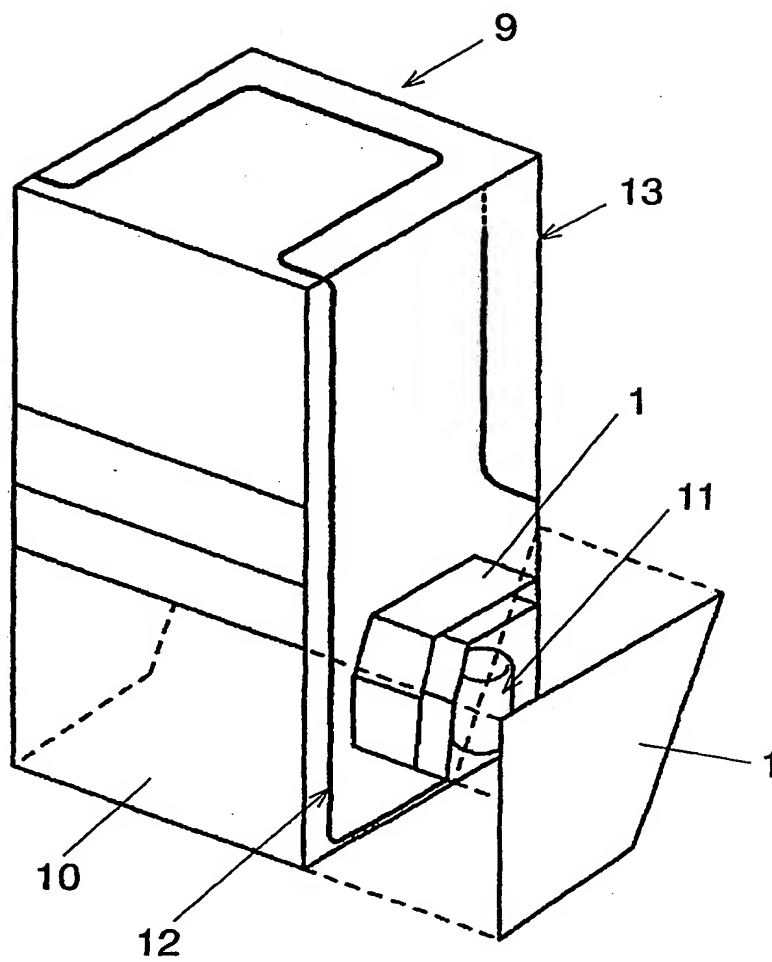


FIG. 9



6/11

FIG. 10

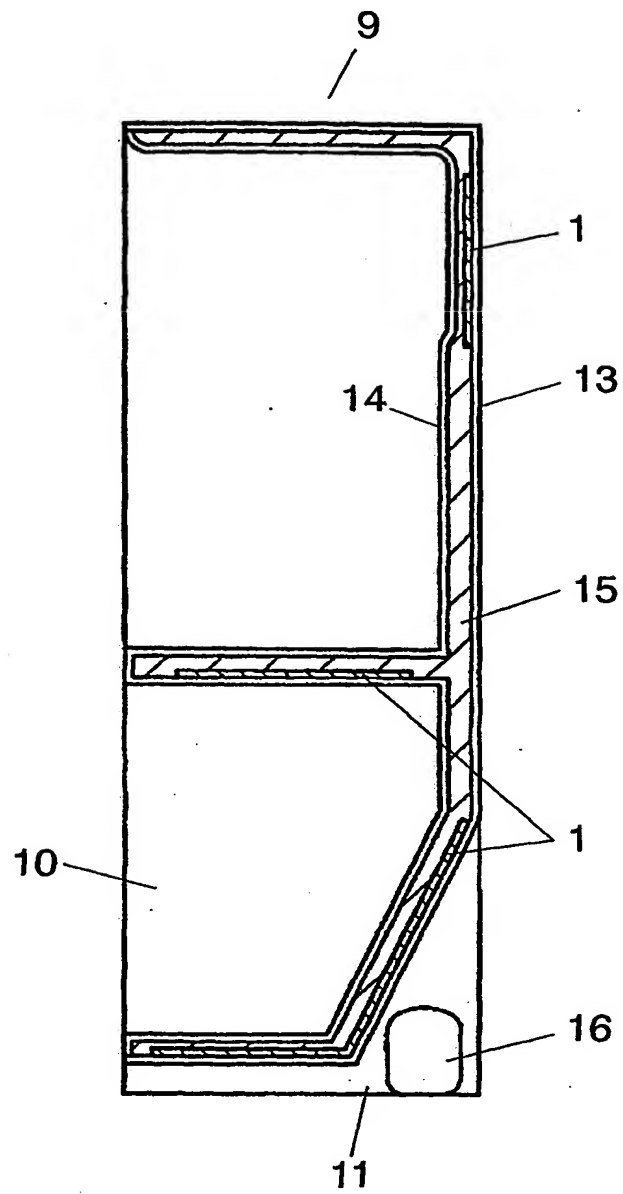


FIG. 12

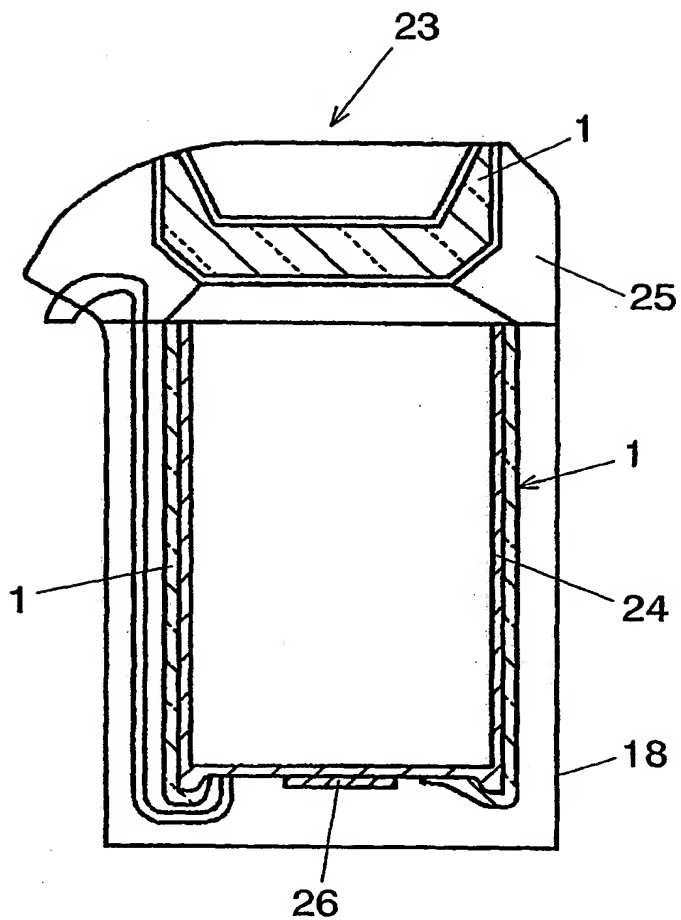


FIG. 13

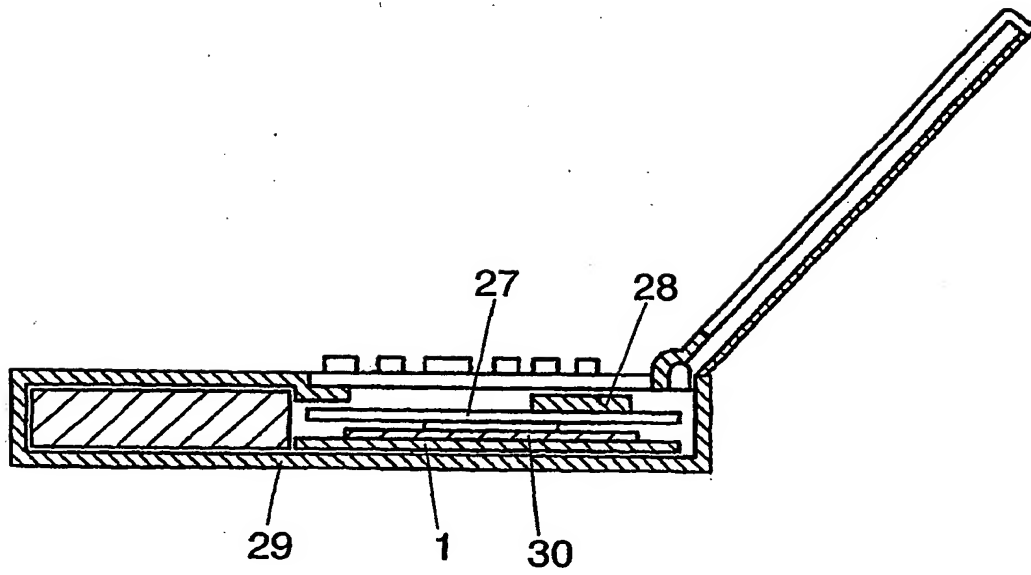
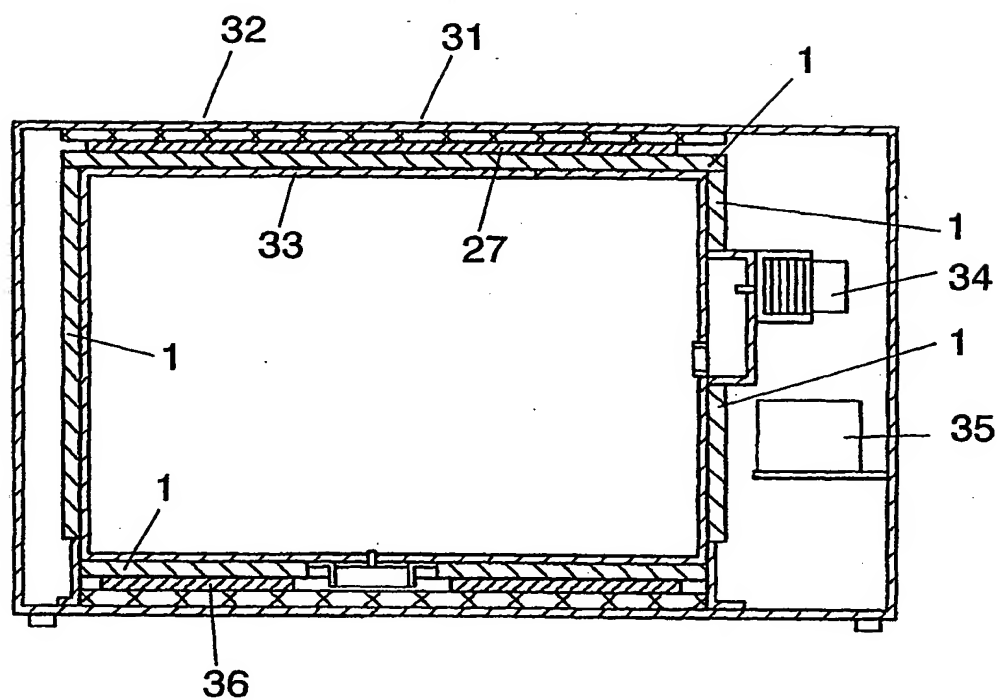


FIG. 14



図面の参照符号の一覧表

1. 真空断熱材
2. 芯材
3. 外被材
4. 吸着剤
5. 溝
6. アルミニウム箔ラミネートフィルム
7. 蒸着フィルム
8. 無機繊維
9. 冷凍冷蔵庫
10. 冷凍室
11. 機械室
12. 高温冷媒配管
13. 19. 外箱
14. 20. 内箱
15. 硬質ウレタンフォーム
16. コンプレッサー
17. 保温保冷箱
18. 25. 蓋
21. 蓄冷剤
22. 断熱材
23. 給湯器
24. 蓄湯容器
26. 加熱器
27. メインボード
28. 発熱部
29. ケース
30. 放熱板
31. オープンレンジ
32. 外壁
33. オープン壁
34. 誘導加熱手段
35. 電力変換器
36. 高周波磁界発生手段

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/03469

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ F16L59/04, B65D81/18, F25D23/06, F25D23/00
C03C13/00, D04H1/42

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ F16L59/00-59/22, C03C1/00-14/00,
B32B1/00-35/00, C04B38/00-38/10,
D04H1/00-1/42

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 8-192487 A (General Shoko K.K.), 30 July, 1996 (30.07.96), page 2, left column, line 47 to right column, line 37 (Family: none)	1-31
Y	JP 6-508600 A (Isover Saint Gobain), 29 September, 1994 (29.09.94), TABLE 1; page 4, lower left column, line 2 & FR 2690438 A & US 6037284 A & EP 596088 A & WO 93/022251 A & WO 93/022251 A	1-31
Y	JP 9-145239 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 06 June, 1997 (06.06.97), page 2, lines 28-31 (Family: none)	1-31
Y	JP 11-189456 A (Shinnikka Rock Wool K.K.), 13 July, 1999 (13.07.99), page 2, right column, line 5 to page 3, left column, line 20 (Family: none)	1-31

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "I" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
---	---

Date of the actual completion of the international search
06 July, 2001 (06.07.01)

Date of mailing of the international search report
24 July, 2001 (24.07.01)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/03469

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 8-503255 A (Wacher-Chemie GmbH), 09 April, 1996 (09.04.96), Claims 1-5, & EP 687317 A1 & US 5886121 A & WO 94/020661 A1	1-31
Y	JP 63-35865 A (Naade Kenkyusho K.K.), 16 February, 1988 (16.02.88), page 3, upper right column, line 17; lower right column, lines 4-5 (Family: none)	1-31
Y	JP 62-69503 U (Nippon Glass Seni K.K.), 01 May, 1987 (01.05.97), Fig. 1 (Family: none)	6-8
Y	JP, 10-299982 A (Tabai Espec Corp.), 13 November, 1998 (13.11.98), Claim 1 (Family: none)	5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ F16L59/04, B65D81/18, F25D23/06, F25D23/00
C03C13/00, D04H1/42

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ F16L59/00-59/22, C03C1/00-14/00,
B32B1/00-35/00, C04B38/00-38/10,
D04H1/00-1/42

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2001年
日本国登録実用新案公報 1994-2001年
日本国実用新案登録公報 1996-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 8-192487 A (株式会社ゼネラル商行) 30. 7月. 1996 (30. 07. 96) 第2頁左欄第47行-右欄 第37行 (ファミリーなし)	1-31
Y	JP 6-508600 A (イソペール・サンゴパン) 29. 9月. 1994 (29. 09. 94) TABLE1, 第4頁左下欄第2行 &FR 2690438 A1 &US 6037284 A &EP 596088 A1 &WO 93/022251 A1	1-31

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

06. 07. 01

国際調査報告の発送日

24.07.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

石田 宏之



3N 9258

電話番号 03-3581-1101 内線 3361

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 9-145239 A (三洋電機株式会社) 6. 6月. 1997 (06. 06. 97) 第2頁第28-31行 (ファミリーなし)	1-31
Y	JP 11-189456 A (親日化ロックウール株式会社) 13. 7月. 1999 (13. 07. 99) 第2頁右欄第5- 第3頁左欄第20行 (ファミリーなし)	1-31
Y	JP 8-503255 A (ワッカー・ケミー・ゲゼルシャフ ト・ミット・ベシュレンクテル・ハフツング) 9. 4月. 1996 (09. 04. 96) 請求項1-5 &EP 687317 A1 &US 5886121 A &WO 94/020661 A1	1-31
Y	JP 63-35865 A (株式会社 ナード研究所) 16. 2月. 1988 (16. 02. 88) 第3頁右上欄第17行, 右下 欄第4-5行 (ファミリーなし)	1-31
Y	JP 62-69503 U (日本硝子繊維株式会社) 1. 5月. 1987 (01. 05. 87) 第1図 (ファミリーなし)	6-8
Y	JP 10-299982 A (タバイエスペック株式会社) 13. 11月. 1998 (13. 11. 98) 請求項1 (ファミリーなし)	5